

⑫ 公開特許公報(A)

平3-266626

⑤Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ④公開 平成3年(1991)11月27日
 B 29 C 47/90 7717-4F
 // B 29 K 77:00 4F
 B 29 L 7:00
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 ポリアミドシートの製造方法

⑯特 願 平2-66399

⑰出 願 平2(1990)3月16日

⑱発明者 山 岸 直 道 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱モンサント化成株式会社筑波工場内

⑲発明者 長 谷 川 雅 士 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱モンサント化成株式会社筑波工場内

⑳出 願 人 三菱化成ポリテック株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑代 理 人 弁理士 岡田 数彦

明 細 書

1 発明の名称

ポリアミドシートの製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) ポリテトラメチレンアジバミドを熔融押出機のダイ出口からシート状に押し出つつ冷却回転ドラムの表面に密着させて冷却固化してシートを製造するに当り、ダイ出口から冷却回転ドラムのシート密着線に至る間において、熔融状シートの両端部を加熱することを特徴とするポリアミドシートの製造方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリアミドシートの製造方法に関するものであり、詳しくは、ポリテトラメチレンアジバミドシートの安定した製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

ポリアミドシートは、一般的には、原料樹脂を熔融押出機のダイ出口からシート状に押し出つつ

冷却回転ドラム(キャストリングドラム)の表面に密着させて冷却固化する方法にて連続的に製造される。そして、冷却ドラムにおける冷却効果を高めて冷却過程での球晶の発生、生長を防止するために、特公昭37-6142号にて提案された所謂静電密着法、すなわち、熔融状シートに、その上部に張架されたワイヤー電極から静電荷を賦与し、静電気のクーロン力により、熔融状シートを冷却回転ドラムに密着させる方法が採用される。

〔発明が解決すべき課題〕

ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン-4, 6)は、他の代表的ポリアミド、例えば、ポリエーカブラミド(ナイロン-6)に比べて高融点であることから、一層高い耐熱性のポリアミドフィルムが得られるものと期待されているが、以下に述べるように、シートの製造が困難なために、未だ工業化されるに至っていない。

すなわち、前記従来法により、ナイロン-4, 6シートを製造せんとした場合、ダイ出口から押し出された熔融状シートの両端部に、形態と厚みの

不揃いが周期的に発生し、具体的には、シートの幅方向の両端部に、波状に変動する波打ち現象が生じる。

第 3 (a) 図は、従来の製造設備の概略正面図、第 3 (b) 図は同設備により得られるナイロン-4, 6 シートの、第 3 (a) 図の A-A' 線に沿う断面図であるが、第 3 (a) 図に示すような波打ち現象により、第 3 (b) 図に示すように、シートの中央部では均一厚みであるにも拘らず、両端部では極端な厚み変動とシート幅の凹凸を生じる。

斯かる波打ち現象の結果、静電密着法の採用に当っては、冷却回転ドラムに対する熔融シートの密着状態が両端部では不均一となってしまう、また、熔融状シートとワイヤー電極との間の最近接位置でのスパーク発生等の放電トラブルが生じて連続生産に支障を来す。そればかりか、波打ち現象が著しい場合には、熔融状シートの端部がワイヤー電極に引掛かり、ワイヤー電極を切断することもあり、更には、後段に横延伸工程（テンター）を設けた場合には、クリップがシートの両端

部を把持できずに延伸操作が不可能となることもある。

本発明は、ナイロン-4, 6 シートの製造における上記問題点を解決し、その安定した製造方法の提供を目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

しかして、本発明の上記目的は、ポリテトラメチレンアジバミドを熔融押出機のダイ出口からシート状に押しつつ冷却回転ドラムの表面に密着させて冷却固化してシートを製造するに当り、ダイ出口から冷却回転ドラムのシート密着線に至る間において、熔融状シートの両端部を加熱することを特徴とするポリアミドシートの製造方法により容易に達成される。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においてポリアミドシートの原料樹脂であるポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン-4, 6）は、1, 4-ジアミノブタンとアジピン酸との縮重合により得られる結晶性ポリアミドであり、該ポリアミドは、アミド基（ $-NHCO-$ ）

間のメチレン基（ $-CH_2-$ ）が 4 個ずつ規則正しく配列した構造を有する。そして、斯かる規則性と高いアミド基含有量のために、融点は $290 \sim 297^\circ\text{C}$ と高く、また、分解温度は 350°C 程度である。

本発明においては、原料樹脂に公知の加工助剤（例えば、メチレンビスアマイド類）を添加することができる。

第 1 図は、本発明のポリアミドシートの製造方法に適用される製造設備の一例を示す概略側面図であり、第 2 図は同概略正面図である。

原料樹脂は、熔融押出機にて熔融、混練された後、熔融状シート（3）として、押出機のダイ（1）の出口から押し出されつつ冷却回転ドラム（2）の表面に密着されて固化される。熔融状シート（3）の厚みは、通常 $30 \sim 3,000 \mu\text{m}$ の範囲である。

ダイ（1）は、熔融樹脂の熔融押出機出口からの管状流れを 2 次元平面状の流れに変えるものであり、本発明においては、一般的な熔融押出法に

使用される T-ダイ、I-ダイ、コートハンガーダイのいずれのものであってもよい。

ナイロン-4, 6 は、前述のように、高い融点を有するため、ダイ（1）の出口から押し出された熔融状シート（3）は、冷却回転ドラム（2）に接触する前に融点以下となって固化してしまうことがある。従って、ダイ（1）は、これを鉛直方向から傾斜させて配置し、ダイ（1）の出口から冷却回転ドラム（2）のシート密着線（ l ）（熔融状シート（3）が冷却回転ドラム（2）に最初に接触する点）までの距離を短かくするのが好ましい。

ダイ（1）の設定温度は、原料樹脂の融点以上、分解温度以下の温度範囲とされるが、原料樹脂の発泡防止の観点から、その上限温度は、分解温度より 30°C 程度低い温度とするのがよい。

冷却回転ドラム（2）は、ダイ（1）の出口から押し出された熔融状シート（3）を直ちに接触させて急冷固化するものであり、表面が研磨されたドラムよりなり、内部には冷却水が循環供給され

ている。

冷却回転ドラム (2) の設定温度は、原料樹脂のガラス転位温度以下とされるが、雰囲気中の水分が冷却回転ドラム (2) の表面に結露しないように、露点温度以上とするのがよい。

本発明においても、静電密着法を採用するのが好ましく、冷却回転ドラム (2) の上部、すなわち、シート密着線 (ℓ) 以前の熔融状シート (3) の上部近傍には、ワイヤー電極 (4) が熔融状シート (3) の幅方向に亘って張架されている。そして、ワイヤー電極 (4) と冷却回転ドラム (2) との間には直流電圧が印加される。

ワイヤー電極 (4) の印加電圧およびワイヤー電極 (4) と熔融状シートとの間隙等は、熔融シートの密着状態を視ながら適宜の条件に設定される。

本発明の最大の特徴は、ダイ (1) の出口から冷却回転ドラム (2) のシート密着線 (ℓ) に至る間において、熔融状シート (3) の両端部を加熱する点にあり、そのために、加熱設備 (5) を設

けている。

本発明において、熔融状シート (3) の両端部の加熱は、中央部に比べて放射熱量が大きい両端部を加熱し、特に、その表層部の温度低下を軽減ないしは抑制するために行うものであり、従って、熔融状シート (3) の両端部の温度を高め得る加熱手段であれば、特に制限されないが、一般には非接触の加熱手段が採用され、特に、熔融状シート (3) に風圧や振動を与えることのない輻射加熱手段が好ましい。輻射熱の発生源としては、赤外線ヒータ、レーザー発振器、高周波発振器、マイクロ波発振器等が挙げられるが、一般には、赤外線ヒーターが使用される。

加熱装置 (5) は、連続的に押し出されて来る熔融状シート (3) が、ダイ (1) の出口から冷却ドラム (2) のシート密着線 (ℓ) に至る間の全域に亘って設けるのが理想的である。しかしながら、ダイ (1) と加熱設備 (5) との間などには、操作性の観点から、隙間を設けるのが望ましいこともあり、このような少々の隙間が設けられても、

輻射線には広がりがあるので大きな影響はない。また、加熱設備 (5) の熔融状シート (3) に対する幅方向の位置は、第 2 図に示したように、熔融状シート (3) の最端部からネックインを起こしている部分までが十分に覆われるように選ぶのがよい。

そして、加熱装置 (5) における加熱の程度は、前述のように、熔融状シート (3) の両端部の温度を中央部と同程度に保ち得るのに十分な程度で足り、必要以上の加熱は、熔融状シート (3) が発泡し、更には熱分解する等の弊害を惹起するので、適当範囲に調整すべきである。

本発明方法により得られたナイロン-4, 6 シートは、剥離ロール (6) を通し、固化シート (7) として巻取られ、次いで、通常は、図示しない後続の延伸工程において、所定厚みの一軸あるいは二軸延伸フィルムとされ、熱処理工程において、該延伸フィルムに寸法安定性等を賦与する。

本発明においては、上記のように、ダイ出口から冷却回転ドラムのシート密着線 (ℓ) に至る間に

において、熔融状シートの両端部を加熱するが、球晶の発生、生長防止には熔融状シートの加熱は禁物とされて来た従来技術の常識よりすれば、上記の加熱は意外な手段である。そして、本発明においては、勿論、球晶の発生はなく、しかも、上記の加熱により、ナイロン-4, 6 シートの製造における特有な波打ち現象を見事に解決し得るのであり、このような事実は驚ろくべきことである。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制限されるものではない。

実施例 1

ジアミノブタンとアジピン酸の縮重合物 (蘭、DSM 社製ナイロン-4, 6 樹脂 TS-400) に加工助剤として 0.05 重量% のメチレンビスアマイドを加え V 型タンブラーにより混合した後、出口樹脂温度を 310℃ に調整した 40 mm φ 押出機で熔融、混練し、第 1 図および第 2 図に示す設備により、シートを製造した。

上記設備において、ダイ (1) は面長 400 mm の傾斜配置された T ダイであり、ダイ (1) の出口からシート密着線 (2) までの距離は約 20 cm である。

そして、シート密着線 (2) の上方 10 mm の位置にワイヤー電極 (4) として 0.1 mm φ のタングステンワイヤーを張架し、ワイヤー電極 (4) と冷却回転ドラム (2) の間に、冷却回転ドラム (2) 側を正とする 12 kV の直流電圧を印加し、加熱設備 (5) として、ダイ (1) とワイヤー電極 (4) との間において、熔融状シート (3) の上方 15 mm 離れた位置に、赤外線ヒーターを装着した加熱設備 (縦 30 mm、横 100 mm、高さ 35 mm) を 2 ケ設けた。加熱設備 (5) は、いずれも、ネックインが終了したシート密着線 (2) 上の端部から 30 mm の内側までがカバーされるように設けた。

ダイ (1) の温度を 310 °C、冷却回転ドラム (2) の供給循環水の温度を 25 °C、加熱設備 (5) の赤外線ヒーターの表面温度を 480 °C とし、8 m/min. の巻取速度において、幅 240 mm、

平均厚み 100 μ のシートを巻取った。

運転の結果、透明で幅方向全域に均一厚みのシートを長時間、安定して製造することができた。

比較例 1

実施例 1 において、加熱設備 (5) を取り外した他は、実施例 1 と同様にしてシートの製造を行った。

運転中、シート (3) の両端部が第 3 (a), (b) 図に示すように波打ち現象を呈し、シート (3) の幅、厚み共に安定しなかった。

なお、ダイ (1) の温度を 320 °C に高めたところ、波打ち現象は若干軽減されたが、シート (3) に気泡が含まれるようになった。気泡中のガスを分析したところ、ナイロン-4, 6 の分解物であった。

〔発明の効果〕

以上説明した本発明によれば、ナイロン-4, 6 シートの製造において、熔融シートの両端部の波打ち現象が解消され、両端部が直線状で幅方向に均一厚みのシートを安定して製造することがで

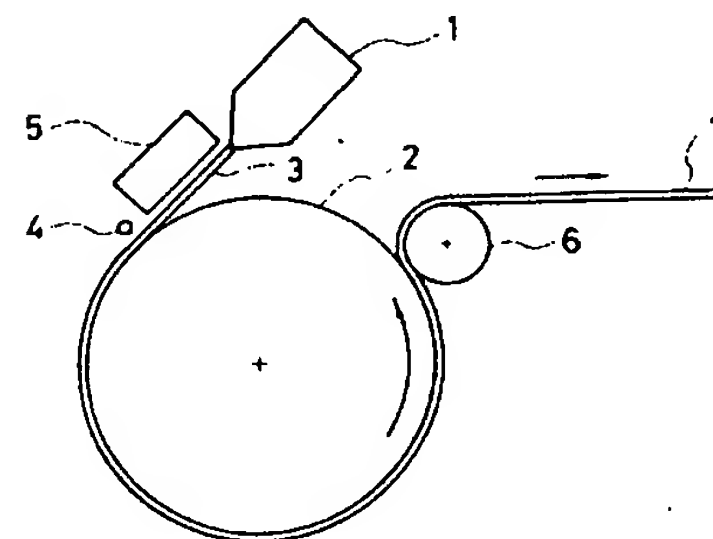
き、本発明の工業的価値は大である。

4 図面の簡単な説明

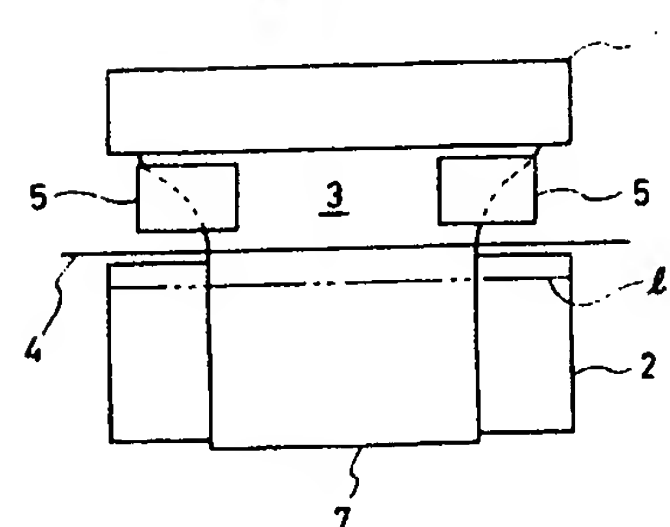
第 1 図は、本発明のポリアミドシートの製造方法に適用される製造設備の一例を示す概略側面図、第 2 図は同概略正面図である。第 3 (a) 図は、従来の製造設備の概略正面図、第 3 (b) 図は同設備により得られるナイロン-4, 6 シートの、第 3 (a) 図の A-A' 線に沿う断面図である。

図中、(1) はダイ、(2) は冷却回転ドラム、(3) は熔融状シート、(4) はワイヤー電極、(5) は加熱設備、(6) は剥離ロール、(7) は固化シート、(2) はシート密着線である。

第 1 図

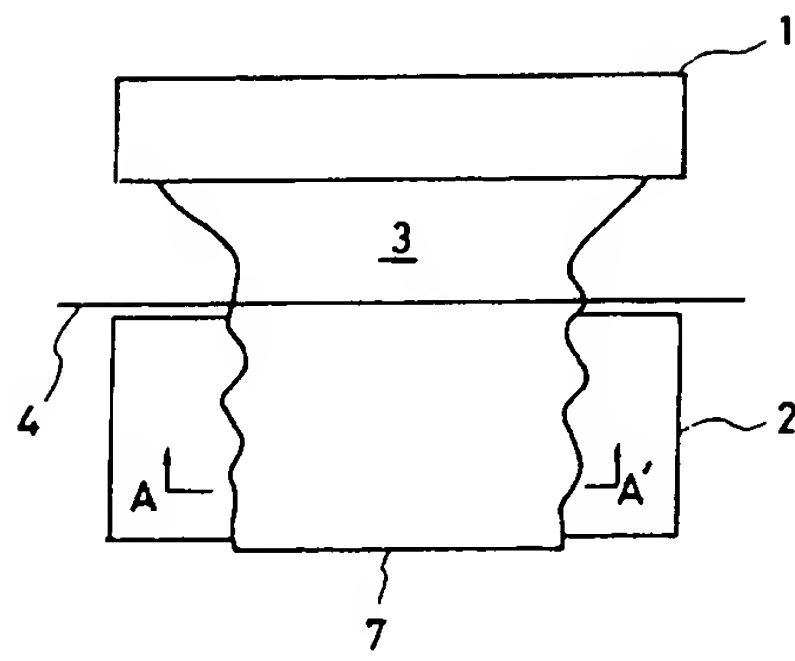


第 2 図



出願人 三菱モンサント化成株式会社
代理人 弁理士 岡田数彦

第3(a)図



第3(b)図

